

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-250923

(43)Date of publication of application : 14.09.2001

(51)Int.Cl.

H01L 27/10  
 C04B 35/495  
 H01B 3/00  
 H01B 3/12  
 H01G 4/33  
 H01G 4/12  
 H01L 27/04  
 H01L 21/822  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242

(21)Application number : 2000-063233

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 08.03.2000

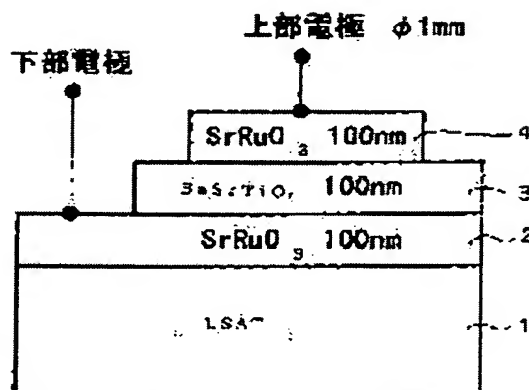
(72)Inventor : KONISHI YOSHINORI  
 KAWAMURA YUKINORI

## (54) DIELECTRIC THIN-FILM CAPACITOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase a dielectric constant in a dielectric thin-film capacitor that has the dielectric thin film made of a perovskite-type  $\text{AtiO}_3$  (A: Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, and Zr) compound that is subjected to epitaxial growth on a substrate via a lower electrode.

SOLUTION: The lower electrode is subjected to complete epitaxial growth to the substrate, and the dielectric thin film is subjected to epitaxial growth furthermore. At that time, a lattice constant  $a_s$  of the substrate is selected so that the relationship of  $1.001 \leq a_d/a_s \leq 1.021$  is met to a lattice constant  $a_d$  of the dielectric thin film, and desired epitaxial stress is applied to a thin film.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.05.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than withdrawal the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application] 19.07.2005

[Patent number]

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-250923

(P2001-250923A)

(43)公開日 平成13年9月14日(2001.9.14)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームト*(参考)
H 0 1 L 27/10	4 5 1	H 0 1 L 27/10	4 5 1 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		H 0 1 B 3/00	F 5 E 0 0 1
H 0 1 B 3/00		3/12	3 1 2 5 E 0 8 2
3/12	3 1 2		3 1 9 5 F 0 3 8
	3 1 9	H 0 1 G 4/12	3 9 7 5 F 0 8 3
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-63233(P2000-63233)

(22)出願日 平成12年3月8日(2000.3.8)

(71)出願人 000005234

富士電機株式会社

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

(72)発明者 小西 義則

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(72)発明者 河村 幸則

神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

富士電機株式会社内

(74)代理人 100088339

弁理士 篠部 正治

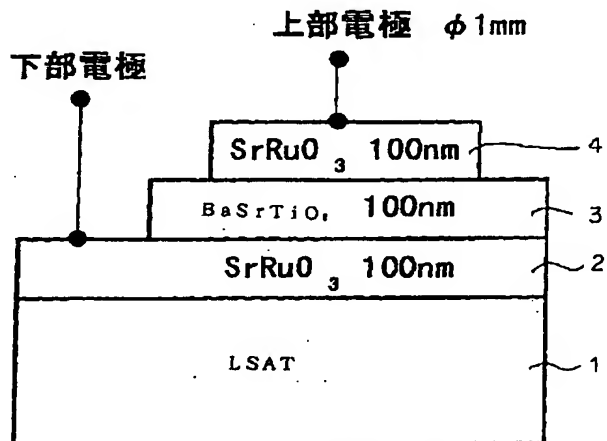
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 誘電体薄膜コンデンサ

(57)【要約】

【課題】基板上に下部電極を介してエピタキシャル成長したペロブスカイト型の $\text{ATiO}_3$  (A: Mg、Ca、Sr、Ba、Pb、Zr)化合物の誘電体薄膜を有する誘電体薄膜コンデンサにおいて、比誘電率の増大を図る。

【解決手段】基板に対して下部電極を完全エピタキシャル成長させ、さらに誘電体薄膜をエピタキシャル成長させる。その際、誘電体薄膜の格子定数 $a_d$ に対して、 $1.001 \leq a_d/a_s \leq 1.021$ なる関係を満たすように基板の格子定数 $a_s$ を選び、薄膜に望みのエピタキシャル応力を印加する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】表面に立方晶系の(100)面又は正方晶系の(001)が現れている基板と、この基板の上に基板と完全エピタキシャルする導電性材料の下部電極膜を介してエピタキシャル成長されたペロブスカイト型結晶構造を有するキュリー温度が200℃以下の誘電体材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された上部電極とを備える誘電体薄膜コンデンサにおいて、前記基板表面の格子定数を $a_s$ とし、立方晶系又は正方晶系に属するペロブスカイト型結晶構造の $a$ 軸長で表される前記誘電体材料本来の格子定数を $a_d$ とすると、 $1.001 \leq a_d/a_s \leq 1.021$ なる関係を満たすことを特徴とする誘電体薄膜コンデンサ。

【請求項2】誘電体として一般式 $ATiO_3$  ( $A$ はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ジルコニウムの内の一つの元素またはそれらの混合物)で表される単純ペロブスカイト型チタン酸塩、または層状ペロブスカイト型酸化物を用い、基板にチタン酸ストロンチウム( $SrTiO_3$ )、アルミニウム酸ランタン( $LaAlO_3$ )、アルミニウム酸タンタル酸ストロンチウム( $SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ )、ガリウム酸ランタンストロンチウム( $LaSrGaO_4$ )、ガリウム酸ネオジウム( $NdGaO_3$ )、アルミニウム酸ランタン( $LaAlO_3$ )、アルミニウム酸ネオジウム( $NdAlO_3$ )、アルミニウム酸アルミネート( $YAlO_3$ )のいずれか、またはそれらの混合物を用いることを特徴とする請求項1に記載の誘電体薄膜コンデンサ。

【請求項3】基板が、アルミニウム酸ランタン( $LaAlO_3$ )とアルミニウム酸タンタル酸ストロンチウム( $SrAl_{0.5}Ta_{0.5}O_3$ )との比が3対7の混合物であり、誘電体膜のチタン酸バリウムストロンチウムの $x$ が、0.2~0.4の範囲内にあることを特徴とする請求項1に記載の誘電体薄膜コンデンサ。

【請求項4】下部電極膜が、ルテニウム酸ストロンチウム( $SrRuO_3$ )、バナジウム酸ストロンチウム( $SrVO_3$ )、モリブデン酸ストロンチウム( $SrMoO_3$ )のいずれかからなることを特徴とする請求項2または3に記載の誘電体薄膜コンデンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ペロブスカイト型構造をもつ酸化物を誘電体とする誘電体薄膜コンデンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】次世代の半導体メモリや電源駆動素子の実現には、微小面積で大容量を持つ薄膜コンデンサが不可欠である。従来、半導体メモリの分野では二酸化珪素( $SiO_2$ )を誘電体層として利用してきた。最近ではさらなる高密度化に対応するために、比誘電率の高い五酸化タンタル( $Ta_2O_5$ )、チタン酸ストロンチウム

( $SrTiO_3$ 以下STOと記す)、チタン酸バリウム( $BaTiO_3$ 以下BTOと記す)、チタン酸バリウムストロンチウム( $(Ba, Sr)TiO_3$ 以下BSTOと記す)等の薄膜が利用されてきている。しかしこれらの材料も比誘電率は、数10~500程度であり、さらなる高比誘電率材料の探索が行われている。

【0003】一方、材料はBSTO系を用いながらも薄膜にエピタキシャル応力を掛け、歪み誘電体にするることによる比誘電率の向上を目指す研究が報告されている。その一つは、田畑らは原子層分子線エピタキシー(MBE)法による $[(BaTiO_3)_n(SrTiO_3)_m]$ の強誘電体超格子薄膜を、STO基板上に作製して高比誘電率を得た[アプライドフィジックスレターズ、65巻、15号、1970~1972頁、1995年参照]。

【0004】また、阿部らは、白金(Pt)/酸化マグネシウム(MnO)基板上に種々の組成のBSTO薄膜を作製し、バルクでは通常常誘電性を示す組成領域( $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$ の $x \geq 0.44$ )で強誘電性が誘起されることを示した[ジャーナルオブアプライドフィジックス、77巻、(12号)6461~6465頁、1995年、ジャパニーズジャーナルオブアプライドフィジックス、37巻、5105頁、1998年参照]。

【0005】これらの研究から、BSTO系材料を、薄膜面内方向に圧縮応力を印加し、面に垂直方向に伸ばすことにより高比誘電性や強誘電性を得ることが可能であるということが、明らかになった。その機構として現在考えられているのは、格子歪みによるBサイト(ペロブスカイト化合物 $ABO_3$ のB原子の位置)のポテンシャルエネルギーの変化である。

【0006】前記の阿部らによると、Bサイトのポテンシャルエネルギーは、第一近似的にはBサイトイオンとそれらを囲む6配位の酸素の相対位置によって決まり、双極子-双極子相互作用と、Bサイト原子と酸素原子の持つ電子雲の重なりによる強い斥力とのバランスの結果だという。格子が歪み、酸素原子がBサイト原子から離れることにより、Bサイトのポテンシャルエネルギーは平坦化され、次第に二重井戸ポテンシャル(double-well-potential)を形成すると考えられている。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】阿部らはまた、特開平9-74169号公報において、導電性基板と誘電体との格子定数の違いによる格子歪みを利用した不揮発性メモリ用薄膜キャパシタを開示し、その条件として例えば、導電性基板の格子定数を $a_s$ 、誘電体の格子定数を $a_d$ とすると、 $1.002 \leq a_d/a_s \leq 1.015$ であり、 $a_s \geq 0.3935$  nmであるとしている。

【0008】その発明において、エピタキシャル応力をコントロールするのに、ある格子定数を持った導電性基板に対して、 $Ba_xSr_{1-x}TiO_3$  薄膜組成の $Ba$ 量

$x$  を調節することにより薄膜の体積を変化させている。しかし、 $x$  の変化は薄膜の格子定数を変化させるだけでなく、材料の特性自身も変化してしまう。例えば、 $x$  の増大に伴い比誘電率が大きくなるが、同時にヒステリシスも増大する。このため、例えばヒステリシスの小さい誘電体薄膜をもつ薄膜キャパシタを得たい場合には、望ましい応力コントロール法とは言えない。

【0009】このような問題に鑑み本発明の目的は、 $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$  系に代表される絶縁性ペロブスカイト型酸化物材料を薄膜化し、エピタキシャル応力を制御して、ヒステリシスの小さい誘電体薄膜をもつもの等、比誘電率を制御した誘電体薄膜コンデンサを提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】阿部らは前記の特開平9-74169号公報において、誘電体薄膜と基板との間に介在する下部電極膜と、誘電体薄膜との格子定数の違いによる格子歪みを利用した不揮発性メモリ用薄膜キャパシタを開示している。発明者らは様々な開発実験中に、下部電極として基板と完全エピタキシャルする材料を用いれば、誘電体薄膜の歪みが、誘電体薄膜と基板との間に介在する下部電極膜の格子定数より、むしろその下の基板の格子定数に依存することを見いだした。

【0011】そこで、用いる基板の格子定数を適当に選び、かつ下部電極として基板と完全エピタキシャルする材料を用い、その上に絶縁性ペロブスカイト型酸化物材料を完全エピタキシャル成長させるものとした。すなわち本発明は、表面に立方晶系の(100)面又は正方晶系の(001)が現れている基板と、この基板の上に導電性の下部電極膜を介してエピタキシャル成長されたペロブスカイト型結晶構造を有するキュリー温度が200℃以下の誘電体材料からなる誘電体膜と、この誘電体膜の上に形成された上部電極とを備えた誘電体薄膜コンデンサにおいて、前記基板表面の格子定数を $a_s$ とし、立方晶系又は正方晶系に属するペロブスカイト型結晶構造の $a$ 軸長で表される前記誘電体材料本来の格子定数を $a_d$ とすると、 $1.001 \leq a_d/a_s \leq 1.021$ なる関係を満たすものとする。

【0012】そのような範囲に、基板の格子定数をコントロールし、誘電体薄膜に適当な応力を印加すれば、高比誘電率、強誘電性が得られることを見いだした。 $a_d/a_s < 1.001$ の範囲では、エピタキシャル膜にかかる応力が小さく、比誘電率が大きくならない。また、 $a_d/a_s > 1.021$ とすると、格子欠陥で応力が緩和されてしまい、やはり応力が小さく、比誘電率が大きくならない。

【0013】このような効果が得られる絶縁性ペロブスカイト型酸化物材料としては、誘電体として一般式 $\text{ATiO}_3$  ( $A$ はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、鉛、ジルコニウムの内の一つまたは複数

の元素)で表される単純ペロブスカイト型チタン酸塩、または層状ペロブスカイト型チタン酸塩を用いるとき、基板に $\text{STO}$ 、ガリウム酸ランタンストロンチウム( $\text{LaSrGaO}_4$  以下 $\text{LSGO}$ と記す)、ガリウム酸ネオジウム( $\text{NdGaO}_3$  以下 $\text{NGO}$ と記す)、アルミニウム酸ランタン( $\text{LaAlO}_3$  以下 $\text{LAO}$ と記す)、アルミニウム酸ネオジウム( $\text{NdAlO}_3$  以下 $\text{NAO}$ と記す)、アルミニウム酸イットリウム( $\text{YAlO}_3$  以下 $\text{YAO}$ と記す)、アルミニウム酸タンタル酸ストロンチウム( $\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3$  以下 $\text{SATO}$ と記す)のいずれか、またはそれらの混合物の単結晶を用いる。

【0014】 $\text{LSGO}$ は正方晶系であり、 $a=b=0.384\text{ nm}$ である。 $\text{NGO}$ 、 $\text{YAO}$ は斜方晶系であるが擬ペロブスカイト立方晶とすると、それぞれ $a=0.3861\text{ nm}$ 、 $0.3705\text{ nm}$ である。また、 $\text{LAO}$ は、菱面体系であるが擬ペロブスカイト立方晶とすると、 $a=0.3792\text{ nm}$ である。 $\text{LAO}$ と $\text{SATO}$ の混合物 $[(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{SrAl}_{0.5}\text{Ta}_{0.5}\text{O}_3)_{0.7}]$  以下 $\text{LSAT}$ と記すは立方晶系であり、 $a=0.3870\text{ nm}$ である。またこれらに不純物元素を添加し、格子定数をコントロールすることができる。

【0015】例えば、誘電体薄膜が $\text{STO}$ であれば、 $a_d=0.3905\text{ nm}$ であるので、 $a_d/a_s$ を前述の範囲とするには、 $a_s$ は、 $0.384 \sim 0.389$ の範囲内にあれば良い。また、誘電体薄膜が $x$ が、 $0.2 \sim 0.6$ の範囲内の $\text{BSTO}$ であるものとすれば、約 $a_d=0.393 \sim 0.395\text{ nm}$ であるので、 $a_d/a_s$ を前述の範囲とするには、 $a_s$ は、 $0.385 \sim 0.394$ の範囲内にあれば良い。 $\text{LSAT}$ を基板とし、誘電体薄膜の $\text{BSTO}$ の $x$ を $0.6$ としたときの、歪み量 $a_d/a_s=1.021$ を実績のある上限とした。

【0016】そのようにすれば、比誘電率が大きくかつ、ヒステリシスの小さい誘電体薄膜コンデンサが得られる。下部電極膜としては、ルテニウム酸ストロンチウム( $\text{SrRuO}_3$  以下 $\text{SRO}$ と記す)、バナジウム酸ストロンチウム( $\text{SrVO}_3$  以下 $\text{SVO}$ と記す)、モリブデン酸ストロンチウム( $\text{SrMoO}_3$  以下 $\text{SMO}$ と記す)のいずれかからなるものとする。

【0017】これらの材料であれば、上記の基板と完全エピタキシャル成長する。なお、 $\text{SRO}$ は斜方晶系であるが擬ペロブスカイト立方晶とすると、 $a=0.3928\text{ nm}$ である。 $\text{SVO}$ 、 $\text{SMO}$ は立方晶系であり、それぞれ $a=0.3840\text{ nm}$ 、 $a=0.3974\text{ nm}$ である。

【0018】

【発明の実施の形態】以下実施例において本発明を具体的に説明する。

〔実施例1〕図2は、本発明第一の実施例の強誘電体薄膜コンデンサの断面図である。 $\text{LSAT}$ 単結晶の基板1上に、 $\text{SRO}$ の下部電極2、 $\text{STO}$ の誘電体薄膜3、 $\text{SRO}$ の上部電極4が積層されて誘電体薄膜コンデンサが

構成されている。

【0019】以下に製造方法を説明する。LSAT単結晶を基板として、スパッタ法にてSROを膜厚100 nm、完全エピタキシャル成長させる。次に、スパッタ法にてSTOを膜厚100 nm積層する。更にその上に、スパッタ法にてSTOを100 nm堆積する。この際、金属マスクを用いてパターンニングし、上部電極は直径1 mmの円形とした。製膜温度はいずれも約600℃である。

【0020】同様にして、STO単結晶、LAO単結晶を基板とするコンデンサも試作した。図3は、各基板を用いて試作したコンデンサの誘電率と薄膜の厚さ方向の格子定数を比較した比較図である。横軸は、基板の格子定数である。尚それぞれの基板の格子定数は、LSAT: 0.3870 nm, STO: 0.3905 nm, LAO: 0.3792 nmである。また間のSROの格子定数は、0.3928 nmである。

【0021】各薄膜は、スパッタ法で作製され、単結晶より大きい格子の体積を示した。この結果は、誘電体薄膜の歪みが、介在する導電性膜の格子定数よりむしろその下の基板の格子定数に依存することを示している。STO基板上の薄膜は、歪みが小さく、比誘電率は約250である。次に、STOより格子定数の約0.9%小さいLSAT基板上に作製したコンデンサでは、STO薄膜に応力がかかり、格子定数が大きくなって、比誘電率が約400まで大きくなっている。

【0022】一方、LAO基板上のコンデンサでは、STO薄膜は格子定数がLSAT基板を用いた場合ほどは伸びなかった。LAO基板は、格子定数がSTOに比べ約2.9%小さいために、完全エピタキシャル成長せず、格子欠陥で応力を緩和した膜が作製されたためと考えられる。その場合の比誘電率は約300とSTO基板上の薄膜に近い値を示した。

【0023】すなわち、誘電体薄膜の格子定数よりやや小さい格子定数の基板を用いることにより、高い比誘電率を得ることができる。なお、導電膜の格子定数と、誘電体薄膜の格子定数との比は、0.994であり、先に記した特開平9-74169号公報の発明の範囲に含まれない。

〔実施例2〕図1は、本発明第二の実施例の強誘電体薄膜コンデンサの断面図である。

【0024】LSAT単結晶を基板11とし、その上にスパッタ法により、各膜厚100 nmのSROの下部電極12、BSTOの強誘電体12、SROの上部電極14を完全エピタキシャル成長させた。上部電極14は金属マスクを用いてパターンニングし、直径約1 mmとした。なお、BSTO薄膜の組成は $Ba_x Sr_{1-x} TiO_3$ の $x=0.2$ とした。

【0025】作製されたBSTO薄膜コンデンサの誘電率を測定した結果、約800であった。LSAT基板とBSTO薄膜との格子定数の違いは、約1.6%であり、この程度であれば、格子欠陥で応力を緩和せず歪みが保たれる。また、電界-容量曲線のヒステリシスも小さかった。なお、この場合も導電膜の格子定数と、誘電体薄膜の格子定数との比は、1.0005であり、先に記した特開平9-74169号公報の発明の範囲に含まれない。

【0026】

【発明の効果】以上説明したように本発明は、基板との格子定数を変えることにより下部電極膜を介してエピタキシャル成長する誘電体薄膜内の応力をコントロールし、比誘電率を向上させることが可能であることを示した。基板としてLSATを、下部電極としてSROを、強誘電体薄膜材料としてSTOやBSTOを用いた例で、比誘電率が約2倍になり、特にヒステリシスの少ない誘電体薄膜等に有効であることを示した。

【0027】従って、本発明は、不揮発性メモリの発展および普及に大きな貢献をなすものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明実施例2の強誘電体コンデンサの構成を示す断面図

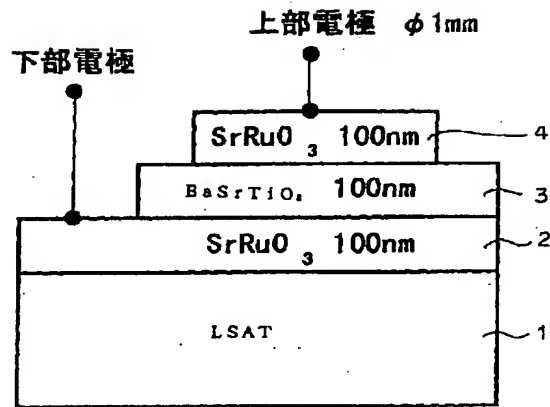
【図2】本発明実施例1の強誘電体コンデンサの構成を示す断面図

【図3】本発明実施例1と比較例との比誘電率と厚さ方向の格子定数を示す比較図

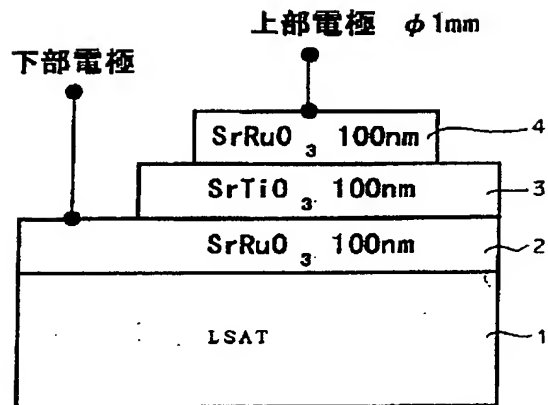
【符号の説明】

- |   |      |
|---|------|
| 1 | 基板   |
| 2 | 下部電極 |
| 3 | 誘電体膜 |
| 4 | 上部電極 |

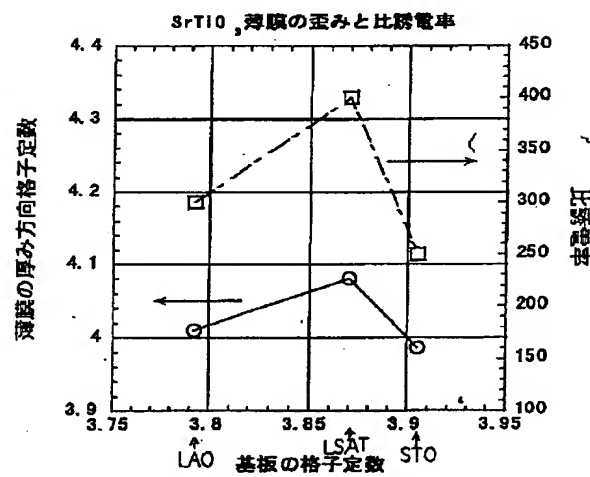
【 図1 】



【 図2 】



【 図3 】



フロント ページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

H01G 4/33

4/12

H01L 27/04

21/822

27/108

21/8242

識別記号

3 9 7

FI

C04B 35/00

H01G 4/06

H01L 27/04

27/10

テームト (参考)

J 5 G 3 0 3

1 0 2

C

6 5 1

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA08 AA09 AA10 AA11  
AA12 AA13 AA16 AA17 AA19  
AA21 AA23 AA26 AA34 AA36  
AA40 BA09 CA01 CA08  
5E001 AB06 AE01 AE02 AE03 AH03  
AH08 AJ01 AJ02  
5E082 AB01 BB10 BC39 EE05 FF05  
FG03 FG26 FG27 FG42 PP03  
PP06 PP10  
5F038 AC02 AC15 AC18 EZ04 EZ14  
EZ20  
5F083 HA10 JA06 JA13 JA14 JA38  
JA42 JA45  
5G303 AA01 AA05 AA10 AB06 AB20  
BA03 CA01 CB01 CB03 CB06  
CB15 CB17 CB22 CB25 CB32  
CB33 CB35 CB39 CB40 CB42